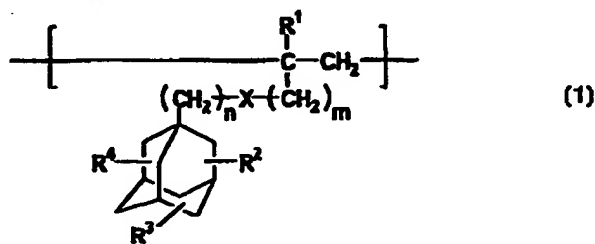




<div>(51) 国際特許分類6 G03F 7/039, H01L 21/30, C07C 69/54, 69/753</div>	<div>A1</div>	<div>(11) 国際公開番号 WO99/61956</div> <div>(43) 国際公開日 1999年12月2日 (02.12.99)</div>
<div>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02638</div> <div>(22) 国際出願日 1999年5月20日 (20.05.99)</div> <div>(30) 優先権データ 特願平10/143535 1998年5月25日 (25.05.98) JP 特願平10/227336 1998年8月11日 (11.08.98) JP</div> <div>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)</div> <div>(72) 発明者 ; および</div> <div>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中野達也 (NAKANO, Tatsuya)(JP/JP) 〒670-0094 兵庫県姫路市新在家中の町6-20 Hyogo, (JP) 船木克典 (FUNAKI, Yoshinori)(JP/JP) 〒671-1234 兵庫県姫路市網干区新在家1367-5-2-A Hyogo, (JP)</div> <div>(74) 代理人 弁理士 畠田充生 (KUWATA, Mitsuo) 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番19号 フョウビル10階 Osaka, (JP)</div>	<div>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</div> <div>添付公開書類 国際調査報告書</div>	

**(54) Title: COMPOUNDS FOR PHOTORESIST AND RESIN COMPOSITION FOR PHOTORESIST**

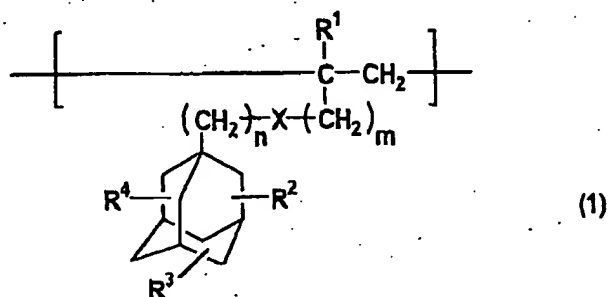
**(54) 発明の名称** フォトレジスト用化合物およびフォトレジスト用樹脂組成物



**(57) Abstract**

A resin composition for photoresists which comprises a polymer having an adamantane skeleton and represented by formula (1) and a photo-acid generator. In formula (1), R<sup>1</sup> represents hydrogen or methyl; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> are the same or different and each represents hydrogen, halogeno, alkyl, hydroxy, hydroxymethyl, carboxy, or a functional group which undergoes elimination by the action of an acid to generate a hydroxyl, hydroxymethyl, or carboxyl group, provided that at least one of R<sup>2</sup> to R<sup>4</sup> is the functional group; X represents an ester or amide bond; and m and n each is 0 or 1. The composition has high resistance to etchants, becomes soluble upon irradiation with light, and can form a fine pattern.

フォトレジスト用樹脂組成物は、下記式で表されるアダマンタン骨格を有する重合体と、光酸発生剤とで構成されている。



(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基、 $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシシル基、酸により脱離してヒドロキシシル基、ヒドロキシメチル基又はカルボキシシル基を生成する官能基を示し、 $R^2 \sim R^4$  のうち少なくとも1つが前記官能基である。Xはエステル結合又はアミド結合を示し、mおよびnは0又は1を示す)

前記フォトレジスト用樹脂組成物は、耐エッチング液性が高く、光照射により可溶化でき、微細なパターンを形成できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BF ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルギナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

## 明 細 書

## フォトリソスト用化合物およびフォトリソスト用樹脂組成物

5

## 技術分野

本発明は、紫外線や遠紫外線（エキシマレーザーなどを含む）などを用いてパターン（半導体の微細加工など）を形成するのに適したフォトリソスト用樹脂組成物（レジスト）、およびこの樹脂組成物を得るのに有用なフォトリソスト用化合物に関する。

10

## 背景技術

半導体の製造用レジストとして、アルカリ可溶性ノボラック樹脂とジアゾナフトキノン誘導体とを含有する感光性樹脂組成物が知られている。この樹脂組成物は、光照射によりジアゾナフトキノン基が分解してカルボキシル基を生成し、アルカリ不溶性からアルカリ可溶性となることを利用して、ポジ型レジストとして利用されている。また、光照射により不溶化するレジストとして、アジド類による光架橋や、光重合開始剤による光重合を利用したネガ型レジストも知られている。

しかし、これらのレジストは、樹脂が芳香環を含んでいるため200 nm以下の波長に対しては不透明であり、波長193 nmのArFエキシマレーザーを用いたフォトリソストの組成物としては適当でない。

ArFエキシマレーザー用のフォトリソストとして、特開平9-73173号公報には、アダマンタン、ノルボルナンなどの脂環式炭化水素基を有する樹脂が開示されている。この樹脂は、環内に二重結合を有していないため、上記ArFエキシマレーザー光に対して透明であり、脂環式炭化水素基を有するため、半導体の微細加工時のプラズマガスによるドライエッチング耐性が向上する。

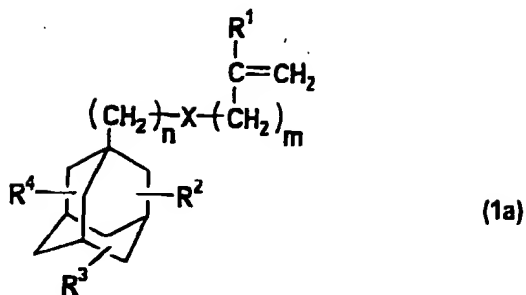
脂環式炭化水素基を有するフォトレジスト用樹脂は、通常、(1) 酸より分解してアルカリ可溶性となる単量体単位と、非脱離性脂環式炭化水素の単量体単位とを有する共重合体、(2) 酸により脂環式炭化水素基が脱離してアルカリ可溶性となる単位を有する共重合体、  
5 (3) 酸により分解してアルカリ可溶性となる脂環式炭化水素単位を主鎖又は側鎖に有し、樹脂自体がアルカリ可溶性となる樹脂に大別できる。これらの樹脂のうち前記樹脂(3)が好ましいと報告されている。しかし、アダマンタン骨格はバルキーであり疎水性が強く、しかも酸に対して安定であるため、前記樹脂(3)の形態においてアルカリ可溶性とすることが困難である。  
10

従って、本発明の目的は、アダマンタン骨格を有していても、光照射によりポリマーそのものを可溶化でき、微細なパターンを形成するのに有用なフォトレジスト用樹脂組成物、およびこの樹脂組成物を得るのに有用なフォトレジスト用化合物を提供することにある。  
15 本発明の他の目的は、耐エッチング性(特に耐ドライエッチング性)が高く、簡単な組成で微細なパターンを高い精度で形成できるポジ型フォトレジスト用樹脂組成物、およびこの樹脂組成物を得るのに有用なフォトレジスト用化合物を提供することにある。

## 20 発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、アダマンタン骨格を有する特定の重合体と、少なくとも光酸発生剤とを組み合わせることで光照射すると、光酸発生剤から生成する酸により重合体の官能基を加水分解して親水性基を生成させ、水又はアルカリ現像  
25 できることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明のフォトレジスト用化合物は、下記式(1a)で表される。



(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ニトロ基、アミノ基、 $N$ -置換アミノ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、又は酸により脱離してヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はカルボキシル基を生成する官能基を示し、 $R^2 \sim R^4$  のうち少なくとも1つが前記官能基である。 $X$  は連結基を示し、 $m$  および  $n$  はそれぞれ独立して0又は1を示す)

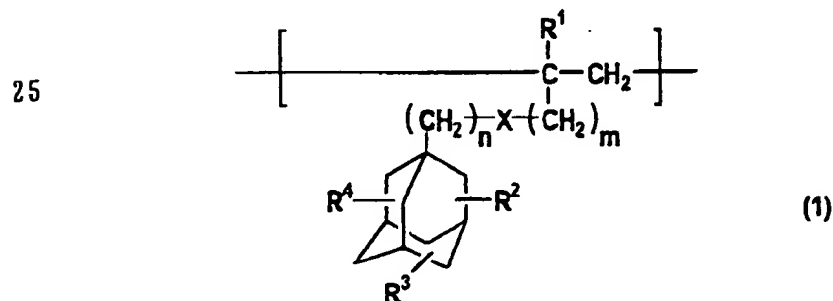
10

前記フォトレジスト用化合物において、 $R^2 \sim R^4$  のうち少なくとも2つの置換基が、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基及び官能基から選択される基であるのが好ましく、また、 $R^2 \sim R^4$  のうち少なくとも2つの置換基が、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アセタール又はヘミアセタール化により保護されたヒドロキシル基、カルボキシル基及びアルコキシカルボニル基から選

20

択され、かつ異種の置換基であるのが好ましい。 $X$  はエステル結合であてもよい。

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、下記式(1)で表される単位を有する重合体と光酸発生剤とを含有する。



(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、又は酸により脱離してヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はカルボキシル基を生成する官能基を示し、 $R^2 \sim R^4$ のうち少なくとも1つが前記官能基である。Xは連結基を示し、mおよびnはそれぞれ独立して0又は1を示す)

本発明には、基材に形成された前記フォトレジスト用樹脂組成物の塗膜に、所定のパターンで露光し、現像してパターンを形成する方法も含まれる。

#### 発明を実施するための最良の形態

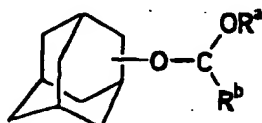
前記アダマントン骨格を有する化合物(1a)および重合体(1)において、ハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子が含まれる。アルキル基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル基などの $C_{1-6}$ アルキル基(特に $C_{1-4}$ アルキル基)が含まれる。N-置換アミノ基には、モノ又はジ $C_{1-6}$ アルキルアミノ基(好ましくはモノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ基)などが含まれる。

酸により脱離してヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基やカルボキシル基を生成する官能基としては、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたヒドロキシメチル基、保護基で保護されたカルボキシル基が例示できる。保護基は、露光前に重合体が溶解するのを阻止するための溶解阻止修飾基として機能する。

ヒドロキシル基およびヒドロキシメチル基の保護基としては、例えば、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル基などの $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基)、ベンジルオキシ基などが例示できる。ヒドロキシル基およびヒドロキシメチル基は、ヘミアセタール又はアセタール化により、

式  $-CH(OR^a)R^b$  ( $R^a$  は水素原子,  $C_{1-6}$  アルキル基を示し、 $R^b$  はアルデヒドに由来する残基、例えば、水素原子,  $C_{1-6}$  アルキル基, アリール基などを示す) で表される保護基で保護してもよい。

ヘミアセタール又はアセタール化によりヒドロキシル基が保護されたアダマンタンは、例えば、下記式で表すことができる。



10 (式中、 $R^a$  および  $R^b$  は前記に同じ)

ヘミアセタール又はアセタール化に利用できるアルデヒド類としては、脂肪族アルデヒド (ホルムアルデヒド, アセトアルデヒドなどの  $C_{1-10}$  アルデヒドなど)、芳香族アルデヒド (ベンズアルデヒド, アニスアルヒドなど)、複素環式アルデヒド (ニコチンアルデヒド, フルフラールなど) などが例示できる。

カルボキシ基の保護基としては、例えば、アルコキシ基 (メトキシ, エトキシ,  $t$ -ブトキシ基などの  $C_{1-6}$  アルコキシ基、特に  $t$ - $C_{4-6}$  アルコキシ基)、シクロアルキルオキシ基 (シクロブチルオキシ, シクロペンチルオキシ, シクロヘキシルオキシ, シクロヘプチルオキシ, シクロオクチルオキシ基などの  $C_{3-10}$  シクロアルキルオキシ基)、アラルキルオキシ基 (ベンジルオキシ基,  $p$ -メトキシベンジルオキシ, ジフェニルメチルオキシ, ベンズヒドリルオキシ基など)、 $N$ -ヒドロキシスクシンイミド基などが利用できる。

ヒドロキシル基の好ましい保護基には、アルコキシカルボニル基 (特に  $t$ -ブトキシカルボニル基などの分岐アルコキシカルボニル基) が含まれ、カルボキシ基の好ましい保護基には、アルコキシ基 (特に  $t$ -ブトキシ基などの分岐アルキル基) が含まれる。

前記置換基  $R^2 \sim R^4$  において、少なくとも 1 つの置換基が前記酸により親水性基を生成する官能基であればよいが、水やアルカリ水

溶液に対する溶解性を高めるためには、好ましくは2～3個の置換基が前記官能基であるのが有利である。なお、置換基 $R^2 \sim R^4$ のうち前記官能基以外の他の置換基は、水素原子、 $C_{1-2}$ アルキル基、アミノ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基である場合が多い。

さらに、置換基 $R^2 \sim R^4$ のうち非反応性原子（水素原子やハロゲン原子）、非反応性基（アルキル基など）や官能基の置換位置は特に制限されず、アダマンタン骨格の2-、3-、4-、5-、7-位などのいずれであってもよいが、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基や脱離により親水性基が生成する前記官能基は、式(1a)(1)において、基 $-(CH_2)_n$ の置換部位に対して、アダマンタン骨格の3-、5-、7-位に結合する場合が多い。

なお、 $R^2 \sim R^4$ のうち少なくとも2つの置換基が、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基及び官能基から選択された置換基であるのが好ましい。また、 $R^2 \sim R^4$ のうち少なくとも2つの置換基が、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アセタール又はヘミアセタール化により保護されたヒドロキシル基、カルボキシル基及びアルコキシカルボニル基から選択され、かつ異種の置換基であるのが好ましい。

アダマンタンと重合性不飽和基とを連結するための連結基Xは、通常、少なくともエステル結合又はアミド結合を含んでおり、エステル結合には $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ が含まれ、アミド結合には $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ が含まれる（左端をアダマンタン骨格と結合する部位とする）。連結基Xは、通常エステル結合を含んでいる。

前記重合性不飽和基を有する連結基Xの代表的な例としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミノ基、(メタ)アクリロイルオキシ- $C_{2-10}$ アルキルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、アリルアミノカルボニル基などが例示できる。

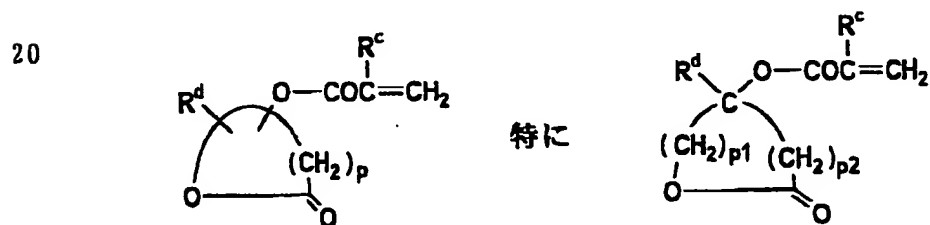


前記式(1)で表されるアダマンタン骨格を有する重合体は、前記式(1a)で表されるアダマンタン系単量体(フォトレジスト用化合物)の単独又は共重合体、前記式(1a)で表されるアダマンタン系単量体と共重合性単量体との共重合体であってもよい。

- 5 前記式(1a)で表されるアダマンタン系単量体には、後述するように、(メタ)アクリル系単量体、アリル系単量体などが含まれる。

共重合性単量体としては、(メタ)アクリル系単量体(例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸C<sub>1-10</sub>アルキルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシC<sub>2-6</sub>アルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルなど)、スチレン系単量体(スチレンなど)、ビニルエステル系単量体(酢酸ビニルなど)、カルボキシル基含有単量体(無水マレイン酸、イタコン酸など)、ラクトン骨格を有する単量体、脂環式炭化水素環を有する単量体などが例示できる。

ラクトン骨格を有する単量体としては、例えば、下記式



- 25 (式中、R<sup>c</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>d</sup>は水素原子又はC<sub>1-4</sub>アルキル基、pは2~15程度の整数を示す。p<sub>1</sub>およびp<sub>2</sub>は、それぞれ0~8程度の整数を示し、p<sub>1</sub>+p<sub>2</sub>=1~14程度である)で表される(メタ)アクリル系単量体、この単量体に対応するアリル単量体などが例示できる。

$R^d$ で表される $C_{1-4}$ アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル基などが例示できる。 $R^d$ は、通常、水素原子又はメチル基である。 $p$ は、通常、3～10、特に3～6程度である。また、 $p_1$ および  
5  $p_2$ は、通常、それぞれ0～8の整数であり、 $p_1 + p_2 = 2 \sim 9$ （好ましくは2～5）程度である。なお、（メタ）アクリロイルオキシ基やアリルオキシ基および $R^d$ の個数及び置換位置は特に制限されず、ラクトン環の適当な位置に置換していればよい。

脂環式炭化水素環を有する単量体としては、例えば、単環式炭化  
10 水素環を有する（メタ）アクリレート、多環式炭化水素環（スピロ炭化水素環、環集合炭化水素環、縮合環式炭化水素環や架橋環式炭化水素環）を有する（メタ）アクリレートが例示できる。単環式炭化水素環を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、シクロヘブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレ  
15 ート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロオクチル（メタ）アクリレートなどの $C_{4-10}$ シクロアルキル（メタ）アクリレートなどが例示できる。スピロ炭化水素環を有する（メタ）アクリレートには、スピロ〔4, 4〕ノニル（メタ）アクリレート、スピロ〔4, 5〕デカニル（メタ）アクリレート、スピロビシクロヘキシ  
20 ル（メタ）アクリレートなどのスピロ $C_{8-16}$ 炭化水素環を有する（メタ）アクリレートが含まれる。環集合炭化水素環を有する（メタ）アクリレートとしては、ビシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの $C_{5-12}$ シクロアルカン環を有する環集合炭化水素環を有する（メタ）アクリレートが例示でき、縮合環式炭化水素環を有する（メ  
25 タ）アクリレートには、例えば、パーヒドロナフチル（メタ）アクリレート、パーヒドロアントリル（メタ）アクリレートなどの5～8員シクロアルカン環が縮合した縮合環を有する（メタ）アクリレートが例示できる。

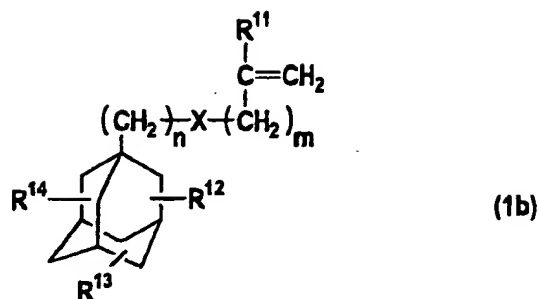
架橋脂環式炭化水素環を有する（メタ）アクリレートとしては、

例えば、ボルニル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニルオキシエチル（メタ）アクリレートなどの2環式炭化水素環を有する（メタ）アクリレート；ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート（トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカニル（メタ）アクリレート）、トリシクロデカニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロ[4. 3. 1. 1<sup>2,5</sup>]ウンデカニル、アダマンチル（メタ）アクリレートなどの3環式炭化水素環を有する（メタ）アクリレート；テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカン、バーヒドロ-1, 4-メタノ-5, 8-メタノナフタレンなどの4環式炭化水素環を有する（メタ）アクリレートなどが例示できる。

これらの共重合性単量体は種々の置換基を有していてもよい。また、共重合性単量体は、単独で又は二種以上組合せて使用できる。

好ましい共重合性単量体は、脂環式炭化水素環を有する単量体（特にボルナン、ノルボルナンやアダマンタン骨格などの架橋環式炭化水素環を有する単量体）である。好ましい共重合性単量体は、前記式(1a)で表される化合物と同様の置換基や官能基を有していてもよい。特に、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基から選択された少なくとも一種の置換基が置換した脂環式炭化水素環を有する単量体が好ましい。

このような共重合性単量体には、下記式(1b)で表されるアダマンタン系単量体が含まれる。



10 (式中、 $R^{11}$  は水素原子又はメチル基、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、オキソ基、カルボキシル基、又は酸により脱離してヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はカルボキシル基を生成する官能基を示す。X、m、nは前記に同じ)

15 置換基 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ で表される原子及び基は、それぞれ、前記式(1a)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ で表される原子及び基に対応している。

前記式(1b)において、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ のうち少なくとも1つがヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、オキソ基及びカルボキシル基から選択された少なくとも一種であるのが好ましい。

20 前記式(1a)で表されるアダマンタン系単量体と脂環式炭化水素環を有する単量体(特に、前記式(1b)で表される単量体などの架橋環式炭化水素環を有する単量体)との割合は、前者100重量部に対して、後者0~200重量部、好ましくは10~150重量部、さらに好ましくは20~100重量部程度の範囲から選択できる。

25 共重合体におけるアダマンタン系単量体(1a)の割合は、例えば、10~100重量%、好ましくは25~100重量%、さらに好ましくは30~100重量%(例えば、50~100重量%)程度である。

本発明の特色は、前記式(1a)で表される化合物を用いた重合体、

すなわち前記式(1)で表されるアダマンタン骨格を有する重合体と、光酸発生剤とを組み合わせると、光照射により前記重合体を可溶化できる点にある。

光酸発生剤としては、露光により効率よく酸（プロトン酸やルイス酸）を生成する慣用の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、スルホン酸エステル〔1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシメチル-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタン、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、ベンゾイントシレートなど〕やルイス酸塩（トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン  $(Ph)_3S^+ SbF_6^-$ 、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート  $(Ph)_3S^+ PF_6^-$ 、トリフェニルスルホニウムメタンスルホニル  $(Ph)_3S^+ CH_3SO_3^-$ 、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）などが使用できる。なお、Phはフェニル基を示す。

これらの光酸発生剤は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

前記光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度やアダマンタン系単量体(1a)の使用量などに応じて選択でき、例えば、前記式(1)で表されるアダマンタン単位100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは5～20重量部程度の範囲から選択できる。

フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（ノボラック樹脂、フェノール樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（染料）、有機溶媒などを含んでもよい。有機溶媒としては、例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、

アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなど）、カルピトール類、グリコールエーテルエステル類（モノ又はポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルエステル類、例えば、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど）およびこれらの混合溶媒が使用できる。

さらに、フォトレジスト用樹脂組成物は、フィルターなどの慣用の分離精製手段により夾雑物を除去してもよい。

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記重合体と光酸発生剤とを混合することにより調製でき、このフォトレジスト用樹脂組成物は、基材に塗布し、乾燥した後、形成された塗膜（レジスト膜）に、所定のパターンで露光し、現像することにより露光パターンに対応するパターンを形成でき、光線に対する感度およびパターンの高解像度が高い。通常、所定のマスクを介して、基材に形成された塗膜に光線を露光してパターンを形成した後、現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

基材は、フォトレジスト用樹脂組成物の用途に応じて選択でき、シリコンウェハー、金属、プラスチック、ガラス、セラミックスなどであってもよい。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、用途に応じた慣用の方法、例えば、スピンコーティング、ロールコーティングなどの方法が採用できる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗膜の厚みは、例えば、0.1～20  $\mu\text{m}$ 程度の範囲から適当に選択できる。

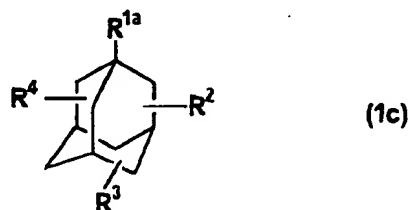
露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体製造用レジストでは、通常、g線、i線、エキシマーレーザー（例えば、XeCl, KrF, KrCl, ArF, ArClなど）などが利用できる。

露光エネルギーは、例えば、 $0.1 \sim 50 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは  $1 \sim 30 \text{ mJ/cm}^2$  程度の範囲から選択できる。

光照射により酸発生剤から酸が生成し、生成した酸により官能基から保護基が脱離し、可溶化に寄与するヒドロキシ基やカルボキシ基が生成する。そのため、水現像液やアルカリ現像液により現像し、所定のパターンを形成できる。特に、本発明のフォトリソト用樹脂組成物はアダマンタン骨格を有しているため、現像液に対する膨潤性が小さいため回路パターンを精度よく形成できるとともに、エッチング（特にドライエッチング）に対する耐性が高く、微細な回路パターンを高い精度で形成できる。

本発明は、種々の用途、例えば、回路形成材料（半導体製造用レジスト、プリント配線板など）、画像形成材料（印刷版材、レリーフ像など）などに利用できる。

なお、前記式 (1a) (1b) で表されるアダマンタン系単量体は、慣用の方法、例えば、下記式 (1c) ...



（式中、 $R^{1a}$  は、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、カルボキシ基、アミノ基およびそれらの反応性誘導体基から選択された反応性基を示し、 $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  は前記に同じ）

で表される化合物と、重合性不飽和結合を有するアルコール、カルボン酸、アミンおよびそれらの反応性誘導体から選択された少なくとも一種の重合性不飽和化合物 (1d) とを、エステル化反応又はアミド化反応に供することにより得ることができる。この反応は、周期表 3 族元素化合物で構成された触媒の存在下で行ってもよい。

前記アダマンタン誘導体 (1c) において、反応性基の置換部位は

特に制限されずメチレン部位であってもよいが、通常、アダマンタンのメチン炭素部位（すなわち、1-位、3-位、5-位又は7-位）である。

重合性不飽和化合物（1d）の重合性不飽和基には、ビニル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、アリル基などが含まれる。好ましい重合性不飽和基は、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和結合（例えば、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基）を有している。

重合性不飽和化合物（1d）のうち重合性不飽和結合を有するアルコールとしては、例えば、アリルアルコール、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート [例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシ $C_{2-6}$ アルキル（メタ）アクリレートなど]、（ポリ）オキシ $C_{2-4}$ アルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート [ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリオキシテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなど] が例示できる。これらのアルコールの反応性誘導体としては、例えば、アリルハライド（アリルクロライド、アリルブロマイドなど）が例示できる。

重合性不飽和結合を有するカルボン酸としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多価カルボン酸、この多価カルボン酸のモノアルキルエステルなどが例示できる。これらのカルボン酸の反応性誘導体としては、酸無水物 [無水（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸な



ど]、脱離基を有する化合物が含まれる。脱離基を有するカルボン酸の反応性誘導体としては、例えば、酸ハライド [(メタ) アクリル酸クロライド、(メタ) アクリル酸ブロマイドなど]、カルボン酸アルキルエステル [(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチルなどのカルボン酸  $C_{1-6}$  アルキルエステルなど]、カルボン酸アルケニルエステル [(メタ) アクリル酸ビニル、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸 1-プロペニル、(メタ) アクリル酸イソプロペニル、(メタ) アクリル酸 1-ブテニル、(メタ) アクリル酸 2-ブテニル、(メタ) アクリル酸 3-ブテニル、(メタ) アクリル酸 2-ペンテニルなどのカルボン酸  $C_{2-10}$  アルケニルエステルなど]、カルボン酸アルキニルエステル [(メタ) アクリル酸エチニル、(メタ) アクリル酸プロピニルなどのカルボン酸  $C_{2-10}$  アルキニルエステルなど]、カルボン酸アリールエステル [(メタ) アクリル酸フェニルなど]、カルボン酸シクロアルキルエステル [(メタ) アクリル酸シクロヘキシルなどのカルボン酸  $C_{3-10}$  シクロアルキルエステルなど]、カルボン酸アラルキルエステル [(メタ) アクリル酸ベンジルなどのカルボン酸フェニル- $C_{1-4}$  アルキルエステルなど] などが例示できる。

20 好ましい反応性誘導体には、カルボン酸ハライド、カルボン酸  $C_{1-6}$  低級アルキルエステル、カルボン酸  $C_{2-6}$  アルケニルエステル、カルボン酸  $C_{2-6}$  アルキニルエステルが含まれる。特に、カルボン酸ハライド、カルボン酸  $C_{2-6}$  アルケニルエステルを用いると、付加重合などの副反応を抑制しつつ、脱離基の交換反応により、高い選択率および収率で対応する重合性アダマント誘導体を生成させることができる。

重合性不飽和結合を有するアミンとしては、不飽和二重結合を有する化合物、例えば、アリルアミン、ジアリルアミンなどが例示できる。

好ましい重合性不飽和結合を有する化合物には、カルボン酸およびその反応性誘導体、特に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和二重結合を有するカルボン酸又はその反応性誘導体〔カルボン酸ハライド、カルボン酸 $C_{1-4}$ 低級アルキルエステル、カルボン酸 $C_{2-4}$ アルケニル  
5 エステルなど〕が含まれる。有機カルボン酸としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和二重結合を有する有機カルボン酸（特にアクリル酸、メタクリル酸）が有用である。

前記エステル化又はアミド化反応は、慣用の方法、例えば、適当な触媒（酸触媒など）の存在下で行ってもよい。反応効率を高め、  
10 高い収率で重合性アダマンタン誘導体を得るため、アダマンタン誘導体（1c）と重合性不飽和化合物（1d）とのエステル化反応（エステル交換反応などの脱離基交換反応を含む）又はアミド化反応は、周期表3族元素化合物で構成された触媒の存在下で行うのが有利である。このような触媒を用いる反応では、アミン塩酸塩などの生成  
15 を抑制できるとともに、カルボン酸 $C_{1-4}$ 低級アルキルエステル、カルボン酸 $C_{2-4}$ アルケニルエステルを用いると、ハロゲン成分により目的化合物が汚染することがない。さらに、反応成分である重合性不飽和化合物（1d）として低沸点化合物（上記エステルなど）が使用できるので、反応後の処理も容易であり、単離収率を大きく改善  
20 できる。

周期表3族化合物で構成された触媒において、周期表3族元素には、例えば、希土類元素〔例えば、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド系列元素（ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、  
25 テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム）〕、アクチノイド系列元素（例えば、アクチニウムなど）などが含まれる。好ましい周期表3族元素には、希土類元素、例えば、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド系列元素（サマリウム、ガドリニウム、イッテルビウムなど）が含

まれる。特にサマリウムは触媒活性が高い。

周期表 3 族元素化合物において、周期表 3 族元素の原子価は特に制限されず、2 価～4 価程度、特に 2 価又は 3 価である場合が多い。前記周期表 3 族元素化合物は、触媒活性を有する限り特に制限されず、金属単体、無機化合物（ハロゲン化物、酸化物、複酸化物、リン化合物、窒素化合物など）や有機化合物（有機酸など）との化合物や錯体であってもよく、通常、前記元素を含む水酸化物または酸素酸塩、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物（錯体）などである場合が多い。錯体はメタロセン化合物のような  $\pi$  錯体であってもよい。さらに、周期表 3 族元素化合物は他の金属との複合金属化合物であってもよい。これらの触媒は一種又は二種以上使用できる。

以下に、サマリウム化合物を例にとって触媒成分を具体的に説明するが、サマリウム化合物に対応する他の周期表 3 族元素化合物も有効に使用できる。

水酸化物には、例えば、水酸化サマリウム (II)、水酸化サマリウム (III) などが含まれ、金属酸化物には、例えば、酸化サマリウム (II)、酸化サマリウム (III) などが含まれる。

有機酸塩としては、例えば、有機カルボン酸（モノカルボン酸、多価カルボン酸）、オキシカルボン酸、チオシアン酸、スルホン酸（アルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、アリールスルホン酸など）などの有機酸との塩が例示され、無機酸塩としては、例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、過塩素酸塩など挙げられる。有機酸塩又は無機酸塩の具体例としては、例えば、酢酸サマリウム (II)、酢酸サマリウム (III)、トリクロロ酢酸サマリウム (II)、トリクロロ酢酸サマリウム (III)、トリフルオロ酢酸サマリウム (II)、トリフルオロ酢酸サマリウム (III)、トリフルオロメタンスルホン酸サマリウム (II)（すなわち、サマリウム (II) トリフレート）、トリフルオロメタンスルホン酸サマリウム (III)（すなわち、サマリウ

ム(III)トリフラート)、硝酸サマリウム(II)、硫酸サマリウム(II)、リン酸サマリウム(II)、炭酸サマリウム(II)などが例示できる。

ハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物(塩化サマリウム(II)、塩化サマリウム(III))、臭化物(臭化サマリウム(II)、臭化サマリウム(III))およびヨウ化物(ヨウ化サマリウム(II)、ヨウ化サマリウム(III))などが例示できる。

錯体を形成する配位子としては、OH(ヒドロキソ)、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル、C<sub>1-4</sub>アルキル置換シクロペンタジエニル(ペンタメチルシクロペンタジエニルなどのC<sub>1-2</sub>アルキル置換シクロペンタジエニルなど)、ジシクロペンタジエニル、C<sub>1-4</sub>アルキル置換ジシクロペンタジエニル(ペンタメチルジシクロペンタジエニルなどのC<sub>1-2</sub>アルキル置換ジシクロペンタジエニルなど)、ハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、H<sub>2</sub>O(アコ)、ホスフィンなどのリン化合物、NH<sub>3</sub>(アンミン)、NO、NO<sub>2</sub>(ニトロ)、NO<sub>3</sub>(ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していてもよい。

前記錯体のうち、サマロセン型錯体としては、ジアセチルアセトナトサマリウム(II)、トリアセチルアセトナトサマリウム(III)、ジシクロペンタジエニルサマリウム(II)、トリシクロペンタジエニルサマリウム(III)、ジペンタメチルシクロペンタジエニルサマリウム(II)、トリペンタメチルシクロペンタジエニルサマリウム(III)などが例示できる。

なお、周期表3族元素化合物[電子供与性の高いペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有する2価のサマロセン型錯体[(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm;(PMSm)], サマリウムのハロゲン化合物、アルコキシド、ヒドロキシドなどのサマリウム化合物など]を触媒として

- 用いると、アミド化反応のみならず、平衡反応として不利なエステル化反応においても、副反応を抑制しつつルイス酸触媒やプロトン酸触媒よりも高い反応効率でエステル化が進行する。そのため、触媒は、エステル交換反応などの脱離基交換反応を利用して、前記重
- 5 合性アダマンタン誘導体 (1) を生成させる上で有用である。

- 前記周期表 3 族化合物で構成された触媒は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、触媒は、担体に周期表 3 族化合物で構成された触媒成分が担持された固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、
- 10 ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。触媒成分の担持量は、担体 100 重量部に対して、周期表 3 族化合物 0.1 ~ 50 重量部好ましくは 0.5 ~ 30 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 20 重量部程度である。

- 前記周期表 3 族元素化合物が構成される触媒の使用量は、広い範
- 15 囲で選択でき、例えば、前記アダマンタン誘導体 (1c) に対して 0.1 モル% ~ 1 当量、好ましくは 0.5 ~ 50 モル%、さらに好ましくは 1 ~ 25 モル% (例えば、5 ~ 20 モル%) 程度の範囲から適当に選択できる。

- 前記エステル化又はアミド化反応は、オキシムの存在下で行うのが有利である。オキシムはアルドキシム、ケトキシムのいずれであってもよく、オキシムとしては、例えば、2-ヘキサノンオキシムなどの脂肪族オキシム、シクロヘキサノンオキシムなどの脂環族オキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、ベン
- 20 ジルジオキシムなどの芳香族オキシムなどが例示できる。

- オキシムの使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、前記アダマンタン誘導体 (1c) に対して 0.1 モル% ~ 1 当量、好ましくは 1 ~ 50 モル%、さらに好ましくは 5 ~ 40 モル% (例えば、5 ~ 30 モル%) 程度の範囲から適当に選択できる。

アダマンタン誘導体 (1c) と重合性不飽和化合物 (1d) との使用

割合は、アダマンタン誘導体 (1c) 1 当量 (すなわち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基又はそれらの反応性誘導体基当たりのアダマンタン誘導体の重量) に対して重合性不飽和化合物 (1d) 0.5 ~ 5 モル、好ましくは 0.8 ~ 5 モル、特に 1 モル以上 (例えば、1 ~ 3 モル、特に 1 ~ 1.5 モル) 程度である。なお、前記  
5 エステル化反応は平衡反応であるため、重合性不飽和化合物 (1d) の使用量が多い程、反応を進行させる上で有利であるが、前記触媒の触媒活性が極めて高いため、重合性不飽和化合物 (1d) を大過剰量で使用する必要はない。特に、反応平衡の点から極めて不利な組  
10 合わせの反応において、重合性不飽和化合物 (1d) としてビニル性脱離基を有する前記アルケニルエステル (ビニルエステルなど) を用いる場合には、むしろ、アダマンタン誘導体 (1c) の脱離基 1 当量に対して化合物 (1d) を 1 モル以下の量 (例えば、0.4 ~ 1 モル、好ましくは 0.5 ~ 1 モル) で使用しても、反応が速やかに完  
15 結し好成績が得られる場合が多い。

前記触媒を用いる方法では、反応熱の高い (メタ) アクリル酸クロライドなどの酸ハライドを用いる方法に比べて、反応熱が小さいため、溶媒量が少なくても円滑に反応を進行させ、高い収率で目的化合物を生成させることができる。

20 前記エステル化反応やアミド化反応は、反応に不活性な溶媒の存在下又は非存在下で行なうことができ、反応溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エーテル類、アミド類、N-メチルピロリドン、ニトリル類などの非プロトン性極性溶媒、およびこれらの混合溶媒などが例示で  
25 きる。反応溶媒としては、重合性不飽和化合物 (1d) を用いてもよい。

アダマンタン誘導体 (1c) のうち複数のヒドロキシル基やカルボキシル基などを有する化合物は、親水性が高く、一般的なエステル化反応溶媒 (トルエンなどの疎水性溶媒) を用いると、反応系が不

均一化しやすい。そのため、親水性の高いアダマンタン誘導体を用いる場合、好ましい溶媒には、親水性溶媒（アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、非プロトン性極性溶媒）、又は親水性溶媒と疎水性溶媒（脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素類）との混合溶媒が含まれる。

なお、前記反応が平衡反応であるため、反応を促進するためには、脱離成分などの反応阻害成分を反応系外へ速やかに除去するのが有利である。脱離成分を除去するためには、高沸点溶媒（例えば、沸点50～120℃、特に60～115℃程度の有機溶媒）又は共沸性溶媒（例えば、前記炭化水素類など）を用いるのが有利である。

エステル化又はアミド化反応温度は、例えば、0～150℃、好ましくは25～120℃程度の範囲から選択できる。なお、前記周期表3族元素化合物で構成された触媒を用いると、温和な条件であっても高い効率で重合性アダマンタン誘導体が生成し、反応温度は、例えば、0～150℃、好ましくは10～100℃、さらに好ましくは20～80℃程度であってもよい。特に、前記重合性不飽和化合物(1d)として前記有機カルボン酸アルケニルエステルなどを用いると、20～50℃程度の温和な条件でも反応を円滑に進行させることができる。反応は常圧、減圧又は加圧下で行なうことができる。また、反応は、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行なうことができる。

前記式(1a)(1b)で表される代表的な化合物としては、例えば、エステル結合を有する重合性アダマンタン誘導体〔(メタ)アクリレート類、例えば、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3,5-ジヒドロキシアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3,5,7-トリヒドロキシアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3,5-ジカルボキシアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3,5,7-トリカルボキシアダマンタンなど；(メタ)

アクリロイルオキシ-C<sub>2-10</sub> アルキルオキシ基を有するアダマント  
ン、例えば、1-[(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)オキ  
シカルボニル]-3, 5-ジヒドロキシアダマントン, 1-[(2-  
(メタ)アクリロイルオキシエチル)オキシカルボニル]-3, 5,  
5 7-トリヒドロキシアダマントン, 1-[(2-(メタ)アクリロイ  
ルオキシエチル)オキシカルボニル]-3, 5-ジカルボキシアダ  
マントン, 1-[(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)オキシ  
カルボニル]-3, 5, 7-トリカルボキシアダマントンなど; ア  
リルエステル類、例えば、1-(アリルオキシカルボニル)-3,  
10 5, 7-トリヒドロキシアダマントン, 1-(アリルオキシカルボ  
ニル)-3, 5, 7-トリカルボキシアダマントンなど]、アミド結  
合を有する重合性アダマントン誘導体[(メタ)アクリルアミド類、  
例えば、1-[(メタ)アクリロイルアミノ]-3, 5, 7-トリヒ  
ドロキシアダマントン, 1-[(メタ)アクリロイルアミノ]-3,  
15 5, 7-トリカルボキシアダマントンなど]、および前記例示の化合  
物に対応し、かつ保護基で保護された化合物などが例示できる。

これらの重合性アダマントン誘導体(1a)(1b)は、反応終了後、  
慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カ  
ラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離  
20 手段により容易に分離精製できる。

#### [アダマントン誘導体(1c)の製造方法]

重合性アダマントン誘導体(1a)(1b)の原料としてのアダマント  
ン誘導体(1c)は、アダマントン類に、ヒドロキシル基、カルボキ  
シル基、アミノ基およびそれらの反応性誘導体基から選択された少  
25 なくとも1つの反応性基を導入することにより調製できる。

アダマントン類(基質)としては、アダマントン、アルキル基含  
有アダマントン、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基含  
有アダマントン[ヒドロキシル基含有アダマントン、アルコキシ基  
含有アダマントン、アシルオキシ基含有アダマントン、アルコキシ

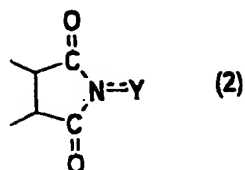


カルボニルオキシ基含有アダマンタン、置換基を有していてもよいカルバモイルオキシ基含有アダマンタンなど]、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基含有アダマンタン [カルボキシル基含有アダマンタン、アルコキシカルボニル基含有アダマンタン、置換基を有していてもよいカルバモイル基含有アダマンタンなど]、ニトロ基含有アダマンタン、保護基で保護されていてもよいアミノ基含有アダマンタン (アミノ基含有アダマンタン、アルコキシカルボニルアミノ基含有アダマンタン、アシルアミノ基含有アダマンタンなど)、N-置換アミノ基含有アダマンタン ( $C_{1-6}$  アシルアミノ基含有アダマンタン、モノ又はジ  $C_{1-4}$  アルキルアミノ基含有アダマンタンなど)、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基含有アダマンタンなどが例示できる。

アダマンタン類としては市販の化合物を用いてもよく、アダマンタン類には、以下の方法を利用して、反応性基や置換基を導入してもよい。

[ヒドロキシル基含有アダマンタン誘導体]

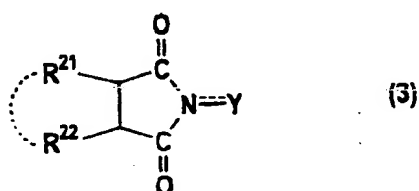
前記式 (1c) で表されるアダマンタン誘導体のうち、ヒドロキシル基を有する化合物は、慣用の酸化方法、例えば、硝酸やクロム酸を用いる酸化方法、触媒としてコバルト塩を用いる酸素酸化方法、生化学的酸化方法などにより得ることができ、アダマンタン類に、ハロゲン原子 (例えば、臭素原子など) を導入し、硝酸銀や硫酸銀などの無機塩を用いて加水分解してヒドロキシル基を導入する方法により得ることもできる。好ましい方法では、下記式 (2) で表されるイミド単位を有する化合物 (以下、単にイミド化合物という場合がある) で構成された酸化触媒、又は上記イミド化合物 (2) と助触媒とで構成された酸化触媒の存在下、前記式 (1c) に対応する基質を酸素酸化することによりヒドロキシル基含有アダマンタン誘導体を得ることができる。



5

(式中、Yは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。)

好ましい酸化触媒は、下記式(3)で表される。



10

(式中、 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  は、互いに結合して二重結合、あるいは芳香族性又は非芳香族性環を形成してもよく、 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  により形成される芳香族性又は非芳香族性環は、前記式(2)で示されるイミド単位を少なくとも1つ有していてもよい。窒素原子「N」と「Y」との結合は単結合又は二重結合である。Yは前記に同じ)

[イミド化合物(2)]

20

前記式(2)で表されるイミド化合物のうち、前記式(3)で表される化合物において、置換基  $R^{21}$  及び  $R^{22}$  のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状  $C_{1-10}$  アルキル基（好ましくは  $C_{1-6}$  低級アルキル基、特に  $C_{1-4}$  低級アルキル基）が含まれる。アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘ

25

キシル、シクロオクチル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ基などのC<sub>1-10</sub>アルコキシ基（好ましくはC<sub>1-6</sub>低級アルコキシ基、特にC<sub>1-4</sub>低級アルコキシ基）が含まれる。

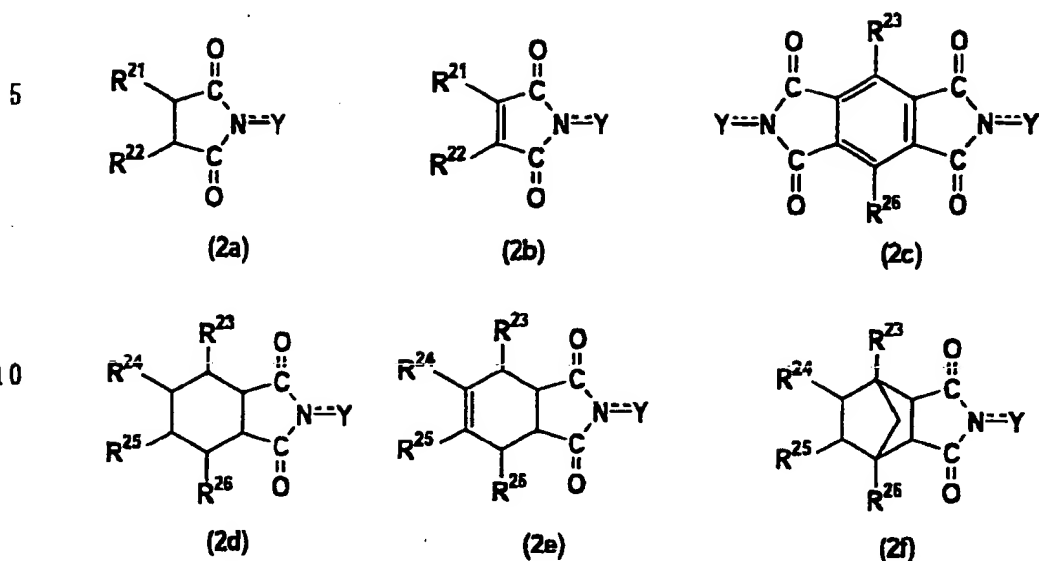
アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル基などのC<sub>1-10</sub>アルコキシカルボニル基（好ましくはC<sub>1-6</sub>低級アルコキシカルボニル基、特にC<sub>1-4</sub>低級アルコキシカルボニル基）が含まれる。

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などのC<sub>1-6</sub>アシル基が例示できる。

前記置換基R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>は同一又は異なってもよい。また、前記式(3)において、R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環族環（シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など）、非芳香族性橋かけ環（5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など）、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。

R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>により形成される芳香族性又は非芳香族性環は、前記式(2)で表されるイミド単位を0～3（好ましくは0～2）程度有していてもよい。

好ましいイミド化合物(2)には、下記式で表される化合物が含まれる。



- 15 (式中、 $R^{23} \sim R^{26}$  は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  および  $Y$  は前記に同じ)

- 置換基  $R^{23} \sim R^{26}$  において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に  $C_{1-6}$  アルキル基が含まれ、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に  $C_{1-4}$  低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特に  $C_{1-4}$  低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に  $C_{1-6}$  アシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。
- 20 置換基  $R^{23} \sim R^{26}$  は、通常、水素原子、 $C_{1-4}$  アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子であることが多い。
- 25

前記式(2)において、 $X$  は酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子「 $N$ 」と「 $Y$ 」との結合は単結合又は二重結合である。式

(2)で表される化合物は酸化反応において一種又は二種以上使用できる。

前記式(2)で表されるイミド化合物に対応する酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントトラカルボン酸 1, 2-無水物などの飽和又は不飽和芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

好ましいイミド化合物としては、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサントトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブromoフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。特に好ましい化合物は、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。

前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン $\text{NH}_2\text{OH}$ とを反応させて酸無水物基

を開環した後、閉環してイミド化することにより調製できる。

このようなイミド化合物は、酸化活性が高く、温和な条件であっても、アダマンタン類の酸化反応を触媒的に促進できる。さらに、前記イミド化合物と助触媒との共存下で種々の基質を酸化すると、

5 ヒドロキシル基含有アダマンタン誘導体の転化率及び／又は選択率が向上する。

#### 〔助触媒〕

助触媒には、金属化合物、例えば、周期表 2 A 族元素（マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど）、遷移金属化合物や、ホウ素化合物などのように周期表 3 B 族元素（ホウ素 B、アルミニウム Al など）を含む化合物が含まれる。助触媒は、一種又は二種以上組合わせて使用できる。

10

前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表 3 A 族元素（例えば、スカンジウム Sc、イットリウム Y の外、ランタン La、セリウム Ce、サマリウム Sm などのランタノイド元素、アクチニウム Ac などのアクチノイド元素）、周期表 4 A 族元素（チタン Ti、ジルコニウム Zr、ハフニウム Hf など）、5 A 族元素（バナジウム V、ニオブ Nb、タンタル Ta など）、6 A 族元素（クロム Cr、モリブデン Mo、タングステン W など）、7 A 族元素（マンガン Mn、テクネチウム Tc、レニウム Re など）、8 族元素（鉄 Fe、ルテニウム Ru、オスミウム Os、コバルト Co、ロジウム Rh、イリジウム Ir、ニッケル Ni、パラジウム Pd、白金 Pt など）、1 B 族元素（銅 Cu、銀 Ag、金 Au など）、2 B 族元素（亜鉛 Zn、カドミウム Cd など）などが挙げられる。

15

20

25 好ましい助触媒を構成する元素には、遷移金属の元素（例えば、周期表 3 A 族元素、4 A 族元素、5 A 族元素、6 A 族元素、7 A 族元素、8 族元素、1 B 族元素、2 B 族元素）、3 B 族元素（ホウ素化合物など）が含まれる。特に、前記式（2）で表されるイミド化合物と組合せたとき、Ti、Zr などの 4 A 族元素、V などの 5 A 族

元素、Cr、Mo、Wなどの6A族元素、Mn、Tc、Reなどの7A族元素、Fe、Ru、Co、Rh、Niなどの8族元素、Cuなどの1B族元素を含む化合物は、高い酸化活性を示す。

5 助触媒は、金属単体、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物（複酸化物または酸素酸塩）、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物（錯体）やポリ酸（ヘテロポリ酸、特にイソポリ酸）又はその塩などである場合が多い。

前記助触媒を構成する遷移金属化合物において元素の原子価は特に制限されず、2～6価程度であってもよいが、二価の遷移金属化合物（例えば、二価のコバルト化合物、二価のマンガン化合物など）を助触媒として用いると、酸化活性を向上できる。例えば、三価の遷移金属化合物に代えて、二価の遷移金属化合物を前記イミド化合物と組合わせた触媒系では、酸化反応生成物を短時間にしかも高い  
15 選択率および収率で誘導できる。

また、周期表4A族元素（Ti、Zrなど）、6A族（Cr、Moなど）、および7A族元素（Mnなど）のうち少なくとも1つの元素を含む化合物を助触媒として用いると、反応条件が厳しくても、触媒（特にイミド化合物）の失活を大きく抑制できる。そのため、工業的に有利に基質を酸素酸化又は空気酸化することができる。  
20

さらに、周期表4A族元素（Ti、Zrなど）、5A族元素（Vなど）、6A族元素（Cr、Moなど）、7A族元素（Mnなど）および8族元素（Fe、Coなど）を含む化合物を助触媒として用いると、酸化活性が大きく向上し、基質を有効に酸化できる。例えば、  
25 周期表5A族元素（Vなど）、周期表7A族元素（Mnなど）や周期表8族元素（Coなど）を含む化合物を助触媒とする触媒系は、活性が高い。特に周期表5A族元素（Vなど）を含む化合物を助触媒として使用すると、基質の複数の部位（特にメチン炭素部位）を効率よく酸化でき、複数のヒドロキシル基が導入されたアダマンタン

ポリオールを得ることができる。前記イミド化合物(2)と、周期表7A族元素を含む化合物(マンガン化合物など)と、周期表8族元素を含む化合物(鉄化合物など)とを組み合わせることで酸化触媒系を構成すると、触媒活性がさらに向上し、高い転化率および選択率で、

- 5 有効かつ効率よく酸化物を生成させることができる。この複合触媒系において、周期表8族元素を含む化合物(第2の助触媒)の割合は、特に制限されず、例えば、周期表7A族元素を含む化合物(第1の助触媒)1モルに対して0.1~25モル(例えば、0.1~20モル)、好ましくは0.2~15モル、さらに好ましくは0.5~10モル程度である場合が多い。

また、式(2)で表されるイミド化合物と、周期表1B族元素(Cuなど)を含む助触媒との組み合わせで酸化触媒系を構成すると、酸化反応において選択率を大きく向上できるとともに、イミド化合物の失活を抑制でき工業的に有利である。

- 15 前記イミド化合物で構成された酸化触媒、又はイミド化合物および前記助触媒で構成される酸化触媒系は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、前記酸化触媒又は酸化触媒系は、担体に触媒成分が担持された固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。固体触媒における触媒成分の担持量は、担体100重量部に対して、式(2)で表されるイミド化合物0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。また、助触媒の担持量は、担体100重量部に対して、0.1~30重量部、好ましくは
- 20 0.5~25重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。

式(2)で表されるイミド化合物に対する助触媒の割合は、反応速度、選択率を損わない範囲で選択でき、例えば、イミド化合物1モルに対して、助触媒0.001~10モル、好ましくは0.005~5モル、さらに好ましくは0.01~3モル程度であり、0.0



1～5モル（特に0.001～1モル）程度である場合が多い。

なお、助触媒の量が増加するにつれて、イミド化合物の活性が低下する場合がある。そのため、酸化触媒系の高い活性を維持するためには、助触媒の割合は、イミド化合物1モルに対して、有効量以上であって0.1モル以下（例えば、0.001～0.1モル、好ましくは0.005～0.08モル、さらに好ましくは0.01～0.07モル程度）であるのが好ましい。

酸化反応において、前記式(2)で表されるイミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、基質1モルに対して0.001～1モル（0.01～100モル%）、好ましくは0.001～0.5モル（0.1～50モル%）、さらに好ましくは0.01～0.30モル程度であり、0.01～0.25モル程度である場合が多い。

また、助触媒（共酸化剤）の使用量も、反応性および選択率を低下させない範囲で適当に選択でき、例えば、基質1モルに対して0.0001モル（0.1モル%）～0.7モル（70モル%）、好ましくは0.0001～0.5モル、さらに好ましくは0.001～0.3モル程度であり、0.0005～0.1モル（例えば、0.005～0.1モル）程度である場合が多い。

ポリ酸（イソポリ酸やヘテロポリ酸）又はその塩を助触媒として使用する場合、基質100重量部に対して0.1～25重量部、好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは1～5重量部程度である。

アダマンタン類の酸化反応において、酸化に利用される酸素は、活性酸素であってもよいが、分子状酸素を利用するのが経済的に有利である。分子状酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。

酸素の使用量は、アダマンタン類の種類に応じて選択でき、通常、

基質 1 モルに対して、0.5 モル以上（例えば、1 モル以上）、好ましくは 1 ～ 100 モル、さらに好ましくは 2 ～ 50 モル程度である。アダマンタン類に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多く、特に空気や酸素などの分子状酸素を含有する雰囲気下で反応させるのが有利である。

酸化方法は、通常、反応に不活性な有機溶媒中で行なわれる。有機溶媒としては、例えば、辛酸、酢酸、プロピオン酸などの有機カルボン酸やオキシカルボン酸、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、*t*-ブタノール、*t*-アミルアルコールなどのアルコール類、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、これらの混合溶媒など挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類を用いる場合が多い。

反応をプロトン酸の存在下で行なうと、酸化反応を円滑に行なうことができ、高い選択率および収率で目的化合物を得ることができる。このプロトン酸は、前記のように溶媒として用いてもよい。プロトン酸としては、有機酸（辛酸、酢酸、プロピオン酸などの有機カルボン酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸などのオキシカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸など）、無機酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など）が含まれる。

前記酸化触媒又は酸化触媒系を用いる酸化方法は、比較的温和な条件であっても酸化反応が円滑に進行するという特色がある。反応温度は、触媒系の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、0～300℃、好ましくは30～250℃、さらに好ましくは50～200℃程度であり、通常、70～150℃程度で反応する場合が多い。なお、アダマンタンポリオールを製造する場合、例えば、温度40～150℃、特に60～120℃（例えば、70～110℃）程度で反応させると、短時間内にアダマンタンポリオールが生成しやすい。

- 10 反応は、常圧または加圧下で行なうことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100 atm（例えば、1.5～80 atm）、好ましくは2～70 atm、さらに好ましくは5～50 atm程度である場合が多い。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間、好ましくは1～36時間、さらに好ましくは2～24時間程度の範囲から適当に選択できる。

[カルボキシル基含有アダマンタン誘導体]

- アダマンタン類にカルボキシル基を導入する方法としては、種々の反応が利用できる。カルボキシル基を効率よく生成させるためには、前記酸化反応と同様に、前記イミド化合物(2)で構成された酸化触媒、又はイミド化合物(2)と助触媒とで構成された酸化触媒系の存在下、アダマンタン類と一酸化炭素及び酸素とを接触させるカルボキシル化方法が有利である。

- カルボキシル化反応で使用される一酸化炭素や酸素は、純粋な一酸化炭素や酸素であってもよく、前記酸化反応と同様に、不活性ガスで希釈して使用してもよい。また、酸素源として空気も使用できる。

カルボキシル化反応において、前記式(2)で表されるイミド化合物および助触媒の使用量、イミド化合物(2)と助触媒との割合は、それぞれ、前記酸化反応の項で記載の使用量の範囲から選択できる。

一酸化炭素の使用量は、基質 1 モルに対して 1 モル以上（例えば、1～1000 モル）の範囲から選択でき、好ましくは過剰モルであり、例えば、1.5～100 モル（例えば、2～50 モル）、さらに好ましくは 2～30 モル（例えば、5～25 モル）程度である。

- 5 酸素の使用量は、例えば、基質 1 モルに対して 0.5 モル以上（例えば、0.5～100 モル）、好ましくは 0.5～30 モル、さらに好ましくは 0.5～25 モル程度の範囲から選択できる。

なお、一酸化炭素（CO）と酸素（O<sub>2</sub>）との割合は、双方の成分がそれぞれ前記範囲である限り広い範囲、例えば、CO/O<sub>2</sub>=1/99～99.99/0.01（モル%）程度の範囲から選択してもよく、酸素に対して一酸化炭素を多く用いる方が有利である。COとO<sub>2</sub>との割合は、通常、CO/O<sub>2</sub>=1/99～99/1（モル%）[例えば、10/90～99/1（モル%）]程度の範囲から選択でき、好ましくは 30/70～98/2（モル%）、さらに好ましくは  
15 50/50～95/5（モル%）、特に 60/40～90/10（モル%）程度である。

また、一酸化炭素と酸素との容積割合は、例えば、CO/O<sub>2</sub>=1/99～99.99/0.01（容積%）程度の範囲から選択でき、通常、例えば、1/99～99/1（容積%）、好ましくは 30/70～98/2（容積%）、さらに好ましくは 50/50～95/5（容積%）、特に 60/40～90/10（容積%）程度である。  
20

カルボキシ化反応は、反応に不活性な有機溶媒中で行ってもよい。有機溶媒としては、前記酸化反応の項で例示の有機溶媒、例えば、有機酸（例えば、酢酸などのカルボン酸など）、ニトリル類（例えば、アセトニトリルなど）、ハロゲン化炭化水素類（例えば、ジクロロエタンなど）などが使用できる。  
25

前記イミド化合物（2）を用いるカルボキシ化反応は、比較的温和な条件であっても円滑に進行する。反応温度は、イミド化合物や基質の種類などに応じて、例えば、0～200℃、好ましくは 10

～150℃（例えば、10～120℃）、さらに好ましくは10～100℃（例えば、10～80℃）程度の範囲から選択できる。なお、反応は、常圧又は加圧下で行うことができる。

- 5 ヒドロキシメチル基含有アダマンタン誘導体は、カルボキシル基含有アダマンタン誘導体を、水素や水素化還元剤（例えば、水素化ホウ素ナトリウム、ルイス酸、水素化アルミニウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化トリアルコキシアルミニウムリチウム、ジボランなど）を用いて還元することにより得ることができる。

〔ニトロ基又はアミノ基含有アダマンタン類〕

- 10 アダマンタン又は置換基を有するアダマンタンへのニトロ基の導入は、慣用の方法、例えば、ニトロ化剤（例えば、硫酸と硝酸との混酸、硝酸、硝酸及び有機酸（例えば、酢酸などのカルボン酸）、硝酸塩及び硫酸、五酸化二窒素など）を用いる方法などにより行うことができる。好ましいニトロ化方法としては、例えば、前記式（2）  
15 で表されるイミド化合物の存在下又は非存在下、アダマンタン類と窒素酸化物とを接触させるニトロ化方法が挙げられる。

前記窒素酸化物は、式  $N_xO_y$  で表すことができる。

（式中、 $x$  は1又は2の整数、 $y$  は1～6の整数を示す）

- 前記式で表される化合物において、 $x$  が1である場合、 $y$  は通常  
20 1～3の整数であり、 $x$  が2である場合、 $y$  は通常1～6の整数である。

このような窒素酸化物には、例えば、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $N_2O_3$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O_4$ 、 $N_2O_5$ 、 $NO_3$ 、 $N_2O_6$ などが例示できる。これらの窒素酸化物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- 25 好ましい窒素酸化物には、①酸化二窒素（ $N_2O$ ）及び一酸化窒素（ $NO$ ）から選択された少なくとも一種の窒素化合物と酸素との反応により生成する窒素酸化物（特に $N_2O_3$ ）又は $N_2O_3$ を主成分として含む窒素酸化物、②二酸化窒素（ $NO_2$ ）又は $NO_2$ を主成分として含む窒素酸化物が含まれる。

窒素酸化物  $N_2O_3$  は、 $N_2O$  及び／又は  $NO$  と酸素との反応で容易に得ることができる。より具体的には、反応器内に一酸化窒素と酸素とを導入して、青色の液体  $N_2O_3$  を生成させることにより調製できる。そのため、 $N_2O_3$  を予め生成させることなく、 $N_2O$  及び／又は  $NO$  と酸素とを反応系に導入することによりニトロ化反応を行ってもよい。

なお、酸素は純粋な酸素であってもよく、不活性ガス（二酸化炭素、窒素、ヘリウム、アルゴンなど）で希釈して使用してもよい。また、酸素源は空気であってもよい。

10 他の態様において、窒素酸化物のうち二酸化窒素 ( $NO_2$ ) を用いると、酸素の非共存下でもニトロ化反応が円滑に進行する。そのため、 $NO_2$  を用いる反応系では、酸素は必ずしも必要ではないが、 $NO_2$  は酸素との共存下で使用してもよい。

前記式 (2) で表されるイミド化合物の使用量は、前記アダマンタン類の酸素酸化と同様の範囲から選択できる。

窒素酸化物の使用量は、ニトロ基の導入量に応じて選択でき、例えば、アダマンタン類 1 モルに対して 1 ～ 50 モル、好ましくは 1.5 ～ 30 モル程度の範囲から選択でき、通常、2 ～ 25 モル程度である。

20 ニトロ化反応は、通常、反応に不活性な有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、前記酸化反応の項で例示の溶媒と同様な範囲から選択できる。溶媒としては、有機酸（例えば、酢酸などのカルボン酸）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、ハロゲン化炭化水素類（例えば、ジクロロエタンなど）を用いる場合が多い。

25 前記イミド化合物 (2) で構成された触媒を用いると、ニトロ化反応は、比較的温和な条件であっても円滑に進行する。反応温度は、イミド化合物や基質の種類などに応じて、例えば、0 ～ 150℃、好ましくは 25 ～ 125℃、さらに好ましくは 30 ～ 100℃程度

の範囲から選択できる。ニトロ化反応は、常圧又は加圧下で行うことができる。

- ニトロ基含有アダマンタン誘導体を還元反応に供することによりアミノ基含有アダマンタン誘導体を生成させることができる。還元
- 5 反応は、慣用の方法、例えば、還元剤として水素を用いる接触水素添加法、水素化還元剤を用いる還元法などにより行うことができる。

- 接触水素添加法では、触媒として、例えば、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、鉄、銅などの金属単体や、これらの金属元素を含む化合物（例えば、酸化白金、パラジウム黒、パラジウム炭素、
- 10 亜クロム酸銅など）を用いることができる。触媒の使用量は、アダマンタン類（基質）1モルに対して、通常、0.02～1モル程度である場合が多い。また、接触水素添加法では、反応温度は、例えば、-20～100℃（例えば、0～70℃）程度であってもよい。水素圧は、通常、1～10気圧である場合が多い。

- 15 水素化還元剤を用いる還元法において、用いられる水素化還元剤としては、例えば、水素化アルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム、ジボランなどが挙げられる。水素化還元剤の使用量は、基質1モルに対して、通常、1モル以上（例えば、1～10モル程度）である場合が多い。水素化還元剤を用いる還元法において、反応温度は、
- 20 通常、0～200℃（例えば、0～170℃）程度である場合が多い。

- 前記還元反応（接触水素添加法、水素化還元剤を用いる方法）は、還元反応に不活性な溶媒（前記酸化反応の項で例示の溶媒、例えば、カルボン酸、エーテル類、エステル類、アミド類など）の存在下で
- 25 行ってもよい。

なお、酸化反応、ニトロ化反応や還元反応、さらには前記エステル化反応の前後や反応過程で、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、アミノ基は、慣用の方法により保護基で保護してもよい。保護基の脱離は、慣用の方法、例えば、酸、アルカリ、

イオン交換樹脂などを用いて行うことができる。

重合性アダマンタン誘導体 (1a)、アダマンタン誘導体 (1c) のうち塩基性基、酸性基を有する化合物は、塩を形成してもよい。例えば、カルボキシル基含有アダマンタン誘導体は、有機塩基、無機塩基との反応により塩を形成することができる。アミノ基含有アダマンタン誘導体は、無機酸、有機酸との反応により塩を形成することができる。

なお、酸化反応などの反応は、バッチ式、セミバッチ式、連続式のいずれの方式でも行うことができる。反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

#### 産業上の利用可能性

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、光照射により可溶化でき、微細なパターンを形成するのに有用である。また、アダマンタン骨格を有しており、耐エッチング性が高く、簡単な組成で微細なパターンを高い精度で形成できる。

20

#### 実施例

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

##### 実施例 1

##### (1) ヒドロキシル化

アダマンタン 10 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド (NHP I) 2 ミリモル、バナジウムアセチルアセトナト V (AA)<sub>3</sub> O<sub>2</sub> 1 ミリモル、酢酸 25 ml の混合物を、酸素雰囲気下、85℃で10時間攪拌したところ、アダマンタンの転化率99%で1-アダマンタノール (収率8%)、1,3-アダマンタンジオール (収率



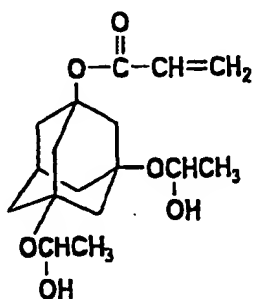
22%)、1, 3, 5-アダマンタントリオール (収率33%) および1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラオール (収率20%) が得られた。

## (2) アクリロイル基および保護基の導入

5     1, 3, 5-アダマンタントリオール 10ミリモル、トリエチルアミン10ミリモルおよびテトラヒドロフラン40mlを混合し、この混合物にアクリル酸クロライド10ミリモルを約30分間に亘り滴下した。滴下終了後、室温で6時間攪拌した。反応終了後、反応混合液に水を添加し、カラムクロマトグラフィーで精製すること  
10     により、1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタンが得られた。

テトラヒドロフラン30mlに、1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタン5ミリモル、アセトアルデヒド15ミリモルおよびp-トルエンスルホン酸1ミリモルを添加し、  
15     0℃で6時間攪拌した。反応混合液を酸性条件下で濃縮し、ジエチルエーテル中に滴下してを結晶化させることにより、下記式で表される目的化合物1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジ(1-ヒドロキシエトキシ) アダマンタン (アセタール化物) を得た。

20



25

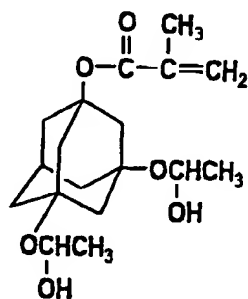
## (3) 重合

得られた1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジ(1-ヒドロキシエトキシ) アダマンタン (アセタール化物) 50重量%とメタクリル酸メチル10重量%とアクリル酸ブチル20重量%とメタクリル

- 酸 20 重量%の単量体混合物 100 重量部を、重合開始剤（ベンゾ  
 イルパーオキサイド）5 重量部を用いて有機溶媒（トルエン）中で  
 重合し、混合液にメタノールで添加して重合体を沈殿させた。トル  
 エンに溶解させてメタノールで沈殿させる操作を繰り返して精製し、  
 5 重量平均分子量約  $1.5 \times 10^4$ （GPC によるポリスチレン換算分  
 子量）の共重合体を得た。

## 実施例 2

- 1, 3, 5-アダマンタントリオール 10 ミリモル、トリエチ  
 ルアミン 10 ミリモルおよびテトラヒドロフラン 40 ml を混合し、  
 10 この混合物にメタクリル酸クロライド 10 ミリモルを約 30 分間に  
 亘り滴下した。滴下終了後、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、  
 反応混合液に水を添加し、カラムクロマトグラフィーで精製するこ  
 とにより、1-メタクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダ  
 マンタンが得られた。
- 15 テトラヒドロフラン 30 ml に、1-メタクリロイルオキシ-3,  
 5-ジヒドロキシアダマンタン 5 ミリモル、アセトアルデヒド 15  
 ミリモルおよび p-トルエンスルホン酸 1 ミリモルを添加し、3  
 0℃で 6 時間攪拌した。反応混合液を酸性条件下で濃縮し、ジエチ  
 ルエーテル中に滴下してを結晶化させることにより、下記式で表さ  
 20 れる目的化合物 1-メタクリロイルオキシ-3, 5-ジ（1-ヒド  
 ロキシエトキシ）アダマンタン（アセタール化物）を得た。



1-メタクリロイルオキシ-3, 5-ジ（1-ヒドロキシエトキシ）

アダマンタン（アセタール化物）に代えて、得られた1-メタクリロイルオキシ-3, 5-ジ（1-ヒドロキシエトキシ）アダマンタン（アセタール化物）を用いる以外、実施例1の重合工程と同様にして重合し、共重合体を得た。

### 5 実施例3

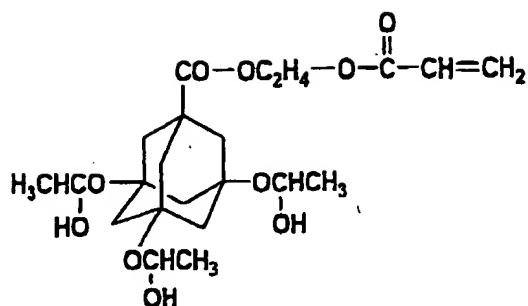
#### （1）カルボキシル化

1, 3, 5-アダマンタントリオール 10ミリモル、NHP I 1ミリモル、Co(AA)<sub>2</sub> 0.005ミリモルを酢酸25ml中に仕込み、混合ガス（2Lの一酸化炭素と、0.5Lの酸素との混合ガス；圧力：5 kg/cm<sup>2</sup>）を封入したガスバックを反応器へ  
10 接続し、60℃で6時間攪拌したところ、1, 3, 5-アダマンタントリオールの転化率99%で、1-カルボキシ-3, 5, 7-アダマンタントリオール（収率80%）が得られた。

#### （2）エステル化および保護基の導入

15 1-カルボキシ-3, 5, 7-アダマンタントリオール 1ミリモルとアクリル酸2-ヒドロキシエチル 2.5ミリモルとを用い、トルエン中で反応させ、1-アクリロイルオキシエトキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリオールを得た。テトラヒドロフラン30mlに、1-アクリロイルオキシエトキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリオール5ミリモル、アセトアルデヒド2  
20 5ミリモルおよびp-トルエンスルホン酸1ミリモルを用い、実施例1と同様にしてアセタール化し、下記式で表される目的化合物1-アクリロイルオキシエトキシカルボニル-3, 5, 7-トリ（1-ヒドロキシエトキシ）アダマンタン（アセタール化物）を得た。

5



### (3) 重合

10 1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジ(1-ヒドロキシエトキシ)アダマンタンに代えて、1-アクリロシルオキシエトキシカルボニル-3, 5, 7-トリ(1-ヒドロキシエトキシ)アダマンタンを用いる以外、実施例1の重合工程と同様にして共重合体を得た。

#### 実施例4

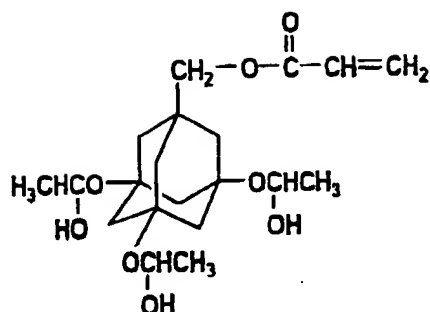
##### (1) ヒドロキシメチル化

15 窒素雰囲気下、水素化アルミニウムリチウム 15ミリモルをテトラヒドロフラン (THF) 15 ml に懸濁させ、氷浴を用いて液温を 10℃ 以下に保ちつつ、実施例3の方法で得られた1-カルボキシ-3, 5, 7-アダマンタントリオール 10ミリモルを徐々に添加した。室温に戻した後、16時間還流したところ、1-ヒドロキシメチル-3, 5, 7-アダマンタントリオールを得た。

##### (2) エステル化および保護基の導入

25 1, 3, 5-アダマンタントリオールに代えて1-ヒドロキシメチル-3, 5, 7-アダマンタントリオールを用いる以外、実施例1のエステル化および保護基の導入工程と同様にして、下記式で表される1-アクリロイルオキシメチル-3, 5, 7-トリ(1-ヒドロキシエトキシ)アダマンタンを得た。

5



### (3) 重合

1-アクリロイルオキシ-3,5-ジ(1-ヒドロキシエトキシ)ア  
 10 アダマンタンに代えて、1-アクリロイルオキシメチル-3,5,  
 7-トリ(1-ヒドロキシエトキシ)アダマンタンを用いる以外、  
 実施例1の重合工程と同様にして共重合体を得た。

#### 実施例5

##### (1) カルボキシル化

15 1,3,5-アダマンタントリオールに代えてアダマンタンを用  
 いる以外、実施例3のカルボキシル化工程(1)と同様にして1,  
 3-ジカルボキシアダマンタンを得た。

##### (2) 保護基の導入およびヒドロキシル化

酸性下でイソブテンを用いる常法により、1,3-ジカルボキシ  
 20 アダマンタン10ミリモルをt-ブトキシ化し、1,3-ジ(t-  
 ブトキシカルボニル)アダマンタンを得た。

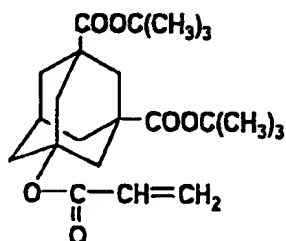
得られた1,3-ジ(t-ブトキシカルボニル)アダマンタン 1  
 0ミリモル、NHP I 2ミリモル、コバルトアセチルアセトナト  
 $\text{Co}(\text{AA})_2$  0.1ミリモル、酢酸25mlの混合物を、酸素  
 25 雰囲気下、75℃で6時間攪拌したところ、1,3-ジ(t-ブト  
 キシカルボニル)-5-ヒドロキシアダマンタンが得られた。

##### (3) エステル化

1,3,5-アダマンタントリオールに代えて、1,3-ジ(t-  
 ブトキシカルボニル)-5-ヒドロキシアダマンタンを用いて、

アクリル酸クロライドと反応させる以外、実施例 1 のエステル化工程と同様にして、下記式で表される 1, 3-ジ(tert-ブトキシカルボニル)-5-アクリロイルオキシアダマンタンを得た。

5



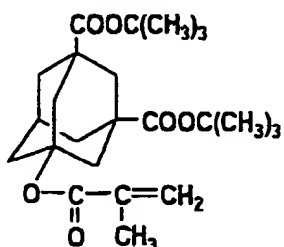
#### 10 (4) 重合

1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジ(1-ヒドロキシエトキシ)アダマンタン(アセタール化物)に代えて、得られた 1, 3-ジ(tert-ブトキシカルボニル)-5-アクリロイルオキシアダマンタンを用いる以外、実施例 1 の重合工程と同様にして共重合体を得た。

#### 15 実施例 6

アクリル酸クロライドに代えて、メタクリル酸クロライドを用いる以外、実施例 5 のエステル化工程と同様にして、下記式で表される 1, 3-ジ(tert-ブトキシカルボニル)-5-メタクリロイルオキシアダマンタンを得た。

20



25

#### (4) 重合

1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジ(1-ヒドロキシエトキシ)アダマンタン(アセタール化物)に代えて、得られた 1, 3-ジ(tert-ブトキシカルボニル)-5-メタクリロイルオキシアダマンタン

を用いる以外、実施例 1 の重合工程と同様にして共重合体を得た。

#### 実施例 7

##### (1) カルボキシル化

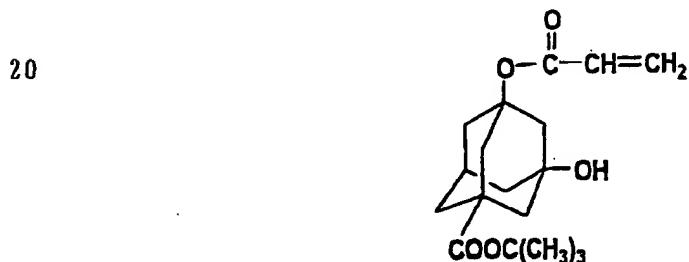
1, 3, 5-アダマンタントリオールに代えて、1, 3-アダマンタンジオールを用いる以外、実施例 3 のカルボキシル化工程 (1) と同様にして、1, 3-ジヒドロキシ-5-カルボキシアダマンタンを得た。

##### (2) アクリロイル基の導入

1, 3, 5, アダマンタントリオールに代えて、1, 3-ジヒドロキシ-5-カルボキシアダマンタンを用いる以外、実施例 1 のアクリロイル基の導入工程 (2) と同様にして、1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5-カルボキシアダマンタンを得た。

##### (3) エステル化および保護基の導入

1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5-カルボキシアダマンタンを、実施例 5 の保護基の導入工程と同様にして、酸性下でイソブテンを用いる方法により *t*-ブトキシ化し、下記式で表される 1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5-*t*-ブトキシカルボニルアダマンタンを得た。



##### 25 (4) 重合

1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5-*t*-ブトキシカルボニルアダマンタン 9.5 重量部と、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 5 重量部とをジメチルホルムアミド (DMF) に溶解して 1.0 重量% 溶液を調製した。この溶液を 60℃ で 5 時間加熱す

ることにより重合し、重合体をメタノールを用いて沈殿させた。メタノールを用いる再沈操作により、得られた重合体を精製し、重量平均分子量が約 15,000 の重合体を得た。

#### 実施例 8

##### 5 (1) カルボキシル化

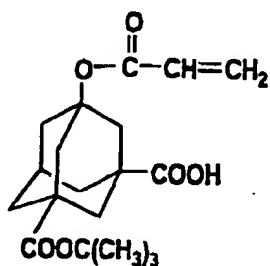
1, 3, 5-アダマンタントリオールに代えて、1-アダマンタノールを用いる以外、実施例 3 のカルボキシル化工程 (1) と同様にして、1-ヒドロキシ-3, 5-ジカルボキシアダマンタンを得た。

##### 10 (2) アクリロイル基の導入

1, 3, 5, アダマンタントリオールに代えて、1-ヒドロキシ-3, 5-ジカルボキシアダマンタンを用いる以外、実施例 1 のアクリロイル基の導入工程 (2) と同様にして、1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジカルボキシアダマンタンを得た。

##### 15 (3) エステル化および保護基の導入

1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジカルボキシアダマンタンを、実施例 5 の保護基の導入工程と同様にして、酸性下でイソブテンを用いる方法により *t*-ブトキシ化し、下記式で表される 1-アクリロイルオキシ-3-カルボキシ-5-*t*-ブトキシカルボニルアダマンタンを得た。



25

##### (4) 重合

得られた 1-アクリロイルオキシ-3-カルボキシ-5-*t*-ブトキシカルボニルアダマンタンを、実施例 7 の重合工程と同様にし



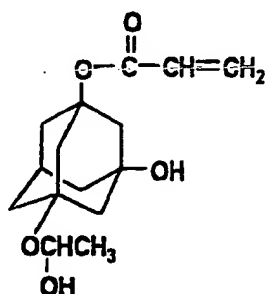
て重合し、重量平均分子量が約 22,000 の重合体を得た。

#### 実施例 9

##### (1) アセタール化および保護基の導入

1-アクリロイルオキシ-3,5-ジヒドロキシアダマンタン 5  
5 ミリモル、アセトアルデヒド 7 ミリモルを用いる以外、実施例 1 の  
保護基の導入工程と同様にして、下記式で表される 1-アクリロイ  
ルオキシ-3-ヒドロキシ-5-(1-ヒドロキシエトキシ)アダ  
マンタン (アセタール化物) を得た。

10



15

##### (2) 重合

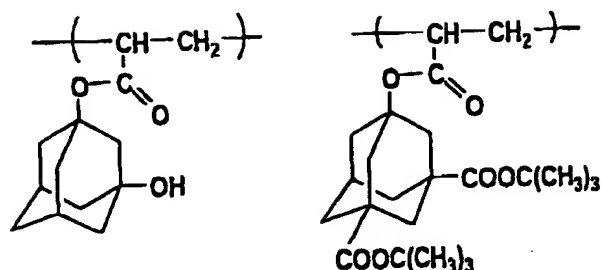
得られた 1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5-(1-  
ヒドロキシエトキシ)アダマンタンを、実施例 7 の重合工程と同様  
にして重合し、重量平均分子量が約 13,000 の重合体を得た。

#### 20 実施例 10

##### (1) 重合

1,3,5-アダマンタントリオールに代えて、1,3-アダマ  
ンタンジオールを用いる以外、実施例 1 と同様にして 1-アクリロ  
イルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタンを得た。この 1-アクリ  
25 ロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン 50 モル%と、実施例  
5 で得られた 1,3-ジ(t-ブトキシカルボニル)-5-アクリ  
ロイルオキシアダマンタン 50 モル%の単量体混合物を、実施例 7  
の重合工程と同様にして重合し、重量平均分子量が約 11,000  
であり、下記の単位を有する共重合体を得た。

5

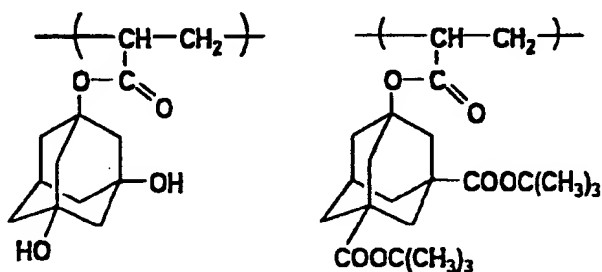


### 実施例 1 1

#### (1) 重合

- 10 実施例 1 で得られた 1-アクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタン 50 モル%と、実施例 5 で得られた 1, 3-ジ(tert-ブトキシカルボニル)-5-アクリロイルオキシアダマンタン 50 モル%の単量体混合物を、実施例 7 の重合工程と同様にして重合し、重量平均分子量が約 8, 000 であり、下記の単位を有する共
- 15 重合体を得た。

20



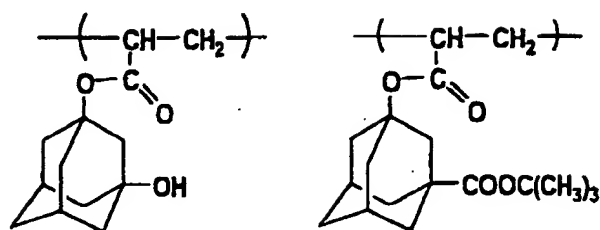
### 実施例 1 2

#### (1) 重合

- 25 実施例 1 と同様にして得られた 1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン 50 モル%と、実施例 5 と同様にして得られた 1-アクリロイルオキシ-3-(tert-ブトキシカルボニル)アダマンタン 50 モル%の単量体混合物を、実施例 7 の重合工程と同様にして重合し、重量平均分子量が約 10, 000 であり、下記の単

位を有する共重合体を得た。

5



### 実施例 13

#### (1) ヒドロキシル化

- 10 アダマンタンに代えて1, 3-ジメチルアダマンタンを用いる以外、実施例1のヒドロキシル化工程と同様にして1, 3-ジメチル-5, 7-ジヒドロキシアダマンタンを得た。

#### (2) アクリロイル基の導入

- 15 1, 3, 5-アダマンタントリオールに代えて1, 3-ジメチル-5, 7-ジヒドロキシアダマンタンを用いる以外、実施例1のアクリロイル基の導入工程と同様にして1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5, 7-ジメチルアダマンタンを得た。

#### (3) カルボキシル化

- 20 1, 3, 5-アダマンタントリオールに代えて1, 3-ジメチルアダマンタンを用いる以外、実施例3のカルボキシル化工程(1)と同様にして1, 3-ジメチル-5-カルボキシアダマンタンを得た。

#### (4) 保護基の導入およびヒドロキシル化

- 25 1, 3-ジカルボキシアダマンタンに代えて1, 3-ジメチル-5-カルボキシアダマンタンを用いる以外、実施例4の保護基の導入およびヒドロキシル化工程と同様にして1, 3-ジメチル-5-カルボキシ-7-ヒドロキシアダマンタンを得た。得られた1, 3-ジメチル-5-カルボキシ-7-ヒドロキシアダマンタンを、実施例4の保護基の導入およびヒドロキシル化工程と同様にして1,

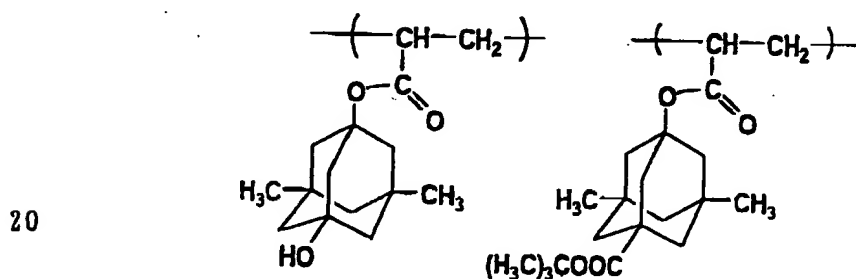
3-ジメチル-5-(*t*-ブトキシカルボニル)-7-ヒドロキシアダマンタンを得た。

(5) アクリロイル化

1, 3, 5-アダマンタントリオールに代えて1, 3-ジメチル-5-(*t*-ブトキシカルボニル)-7-ヒドロキシアダマンタンを用いる以外、実施例1のアクリロイル基の導入工程と同様にして1, 3-ジメチル-5-(*t*-ブトキシカルボニル)-7-アクリロイルオキシアダマンタンを得た。

(6) 重合

得られた1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5, 7-ジメチルアダマンタン40モル%と1, 3-ジメチル-5-(*t*-ブトキシカルボニル)-7-アクリロイルオキシアダマンタン60モル%の単量体混合物を実施例7の重合工程と同様にして重合し、重量平均分子量が約7, 000であり下記の単位を有する共重合体を得た。



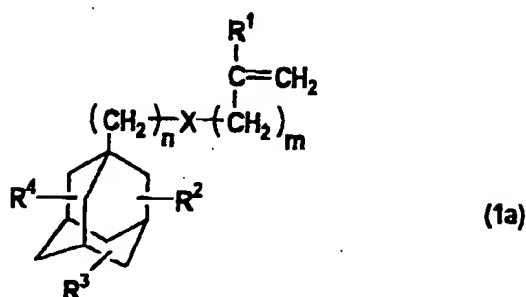
[フォトレジスト用樹脂組成物]

実施例1～13で得られたそれぞれの重合体100重量部と、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン10重量部を溶媒(ジメチルホルムアミド(DMF))と混合し、重合体濃度17重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。このフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウエハーにスピンコーティングにより塗布し、厚み1.0  $\mu m$ の感光層を形成した。ホットプレート上で温

- 度100℃で150秒間プリベークした後、波長247nmのKrFエキシマレーザーを用い、マスクを介して、重合体の種類に応じて5～50mJ/cm<sup>2</sup>の範囲から適切な照射量を選択して露光した後、温度100℃で60秒間ポストベークを行った。次いで、0.5
- 5 3モル/Lのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により60秒間現像し、純水でリンスすることにより、それぞれ0.5μmのライン・アンド・スペースパターンを得た。

## 請求の範囲

## 1. 下記式 (1a)



10

(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基、ヒドロキシシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシシル基、又は酸により脱離してヒドロキシシル基、ヒドロキシメチル基又はカルボキシシル基を生成する官能基を示し、 $R^2 \sim R^4$  のうち少なくとも1つが前記官能基である。Xは連結基を示し、m および n はそれぞれ独立して0又は1を示す)

で表されるフォトレジスト用化合物。

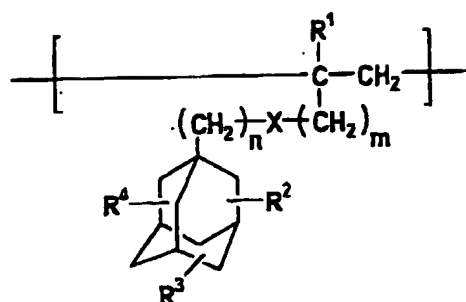
2.  $R^2 \sim R^4$  のうち少なくとも2つの置換基が、ヒドロキシシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシシル基及び官能基から選択された基である請求項1記載のフォトレジスト用化合物。

3.  $R^2 \sim R^4$  のうち少なくとも2つの置換基が、ヒドロキシシル基、アルコキシ基、アセタール又はヘミアセタール化により保護されたヒドロキシシル基、カルボキシシル基及びアルコキシカルボニル基から選択され、かつ異種の置換基である請求項1記載のフォトレジスト用化合物。

4. Xがエステル結合である請求項1記載のフォトレジスト用化合物。

## 5. 下記式 (1)

5



(1)

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は、同一又は異なつて、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ニトロ基、アミノ基、 $\text{N}$ -置換アミノ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基、又は酸により脱離してヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はカルボキシル基を生成する官能基を示し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$  のうち少なくとも1つが前記官能基である。 $\text{X}$  は連結基を示し、 $m$  および  $n$  はそれぞれ独立して0又は1を示す)

15 で表される単位を有する重合体と光酸発生剤とを含有するフォトレジスト用樹脂組成物。

6. 重合体が、請求項1記載の化合物と、この化合物に対して共重合可能な共重合性単量体との共重合体である請求項2記載のフォトレジスト用樹脂組成物。

20 7. 式(1)で表される単位を有する重合体100重量部に対して、光酸発生剤0.1～30重量部を含む請求項5記載のフォトレジスト用樹脂組成物。

8. 基材に形成された請求項5記載のフォトレジスト用樹脂組成物の塗膜に、所定のパターンで露光し、現像してパターンを形成  
25 する方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP99/02638

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> G03F7/039, H01L21/30, C07C69/54, 69/753

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-39665, A (Fujitsu Ltd.), 10 February, 1992 (10. 02. 92), Examples 1, 2 ; Fig. 1(2), (4) of (part 1) ; page 4, upper right column, lines 1 to 5 (Family: none)	1-8
A	JP, 10-83076, A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 31 March, 1998 (31. 03. 98), Claims 9, 11, 14 ; Par. No. [0048] & US, 5851727, A & GB, 2316085, A & DE, 19725348, A1	1-8
A	JP, 9-73173, A (Fujitsu Ltd.), 18 March, 1997 (18. 03. 97), Examples 1 to 3, 5 to 13, 16 to 19, 24, 26, 27, 29, 30, 33 to 90 ; Par. No. [0264] & DE, 19626003, A1	1-8
A	JP, 58-211181, A (Fujitsu Ltd.), 8 December, 1983 (08. 12. 83), Claims (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 31 August, 1999 (31. 08. 99)	Date of mailing of the international search report 7 September, 1999 (07. 09. 99)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02638

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP, 10-239847, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 September, 1998 (11. 09. 98), Claim 1 ; (a25) to (a27) of Par. Nos. [0034], [0152] (Family: none)	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> G03F7/039, H01L21/30, C07C69/54, 69/753

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-39665, A (富士通株式会社) 10. 2月. 1992. (10. 02. 92), 実施例1, 実施例2, 第1図 (その1) の (2), (4), 4頁右 上欄1-5行 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 10-83076, A (三星電子株式会社) 31. 3月. 1998 (31. 03. 98), 請求項9, 11, 14, 段落 [0048] & US, 5851727, A & GB, 2316085, A&DE, 19725348, A1	1-8
A	JP, 9-73173, A (富士通株式会社) 18. 3月. 199	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 08. 99

国際調査報告の発送日

07.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 禎 治

2M

7055

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	7 (18. 03. 97), 例 1-3, 5-13, 16-19, 24, 26, 27, 29, 30, 33-90, 段落 [0264] & DE, 19626003, A1	
A	JP, 58-211181, A (富士通株式会社) 8. 12月. 1983 (08. 12. 83), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
P, X	JP, 10-239847, A (富士写真フイルム株式会社) 1 1. 9月. 1998 (11. 09. 98), 請求項1, 段落 [0034] の (a25) - (a27), 段落 [0152] (ファミリーなし)	1-8